

**Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen
und Vergleich ihrer fluoreszierenden Sulfone**

**Von Richard Rößler
aus Nürnberg**

Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen
und Vergleich ihrer fluoreszierenden Sulfone



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Richard R ö ß l e r

aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1959

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1956 bis Februar 1959 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

<u>I. Theoretischer Teil</u>	Seite
Zusammenfassung	1
A) Darstellung von Phenyl-phenacyl-sulfiden.	
1) Darstellung mit NaOH in wäßrigem Alkohol	2
2) Darstellung in wasserfreiem Methanol mit Na-Methylat	2
B) Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen.	
1) Ringschluß aus Phenyl-phenacyl-sulfiden mit wasserabspaltenden Mitteln	2
2) Andere Ringschlußmethoden	4
C) Begrenzung der verschiedenen Ringschlußmethoden	7
D) Oxydation zu 2-Phenyl-thionaphthensulfonen	11
E) Beschreibung der Fluoreszenzmeßanordnung	12
F) Diskussion der Fluoreszenz-Meßergebnisse	13
G) Tabellen und Kurven	17-25
 <u>II. Versuchsteil</u>	
A) Darstellung von Phenyl-phenacyl-sulfiden	26
B) Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen	30
C) Oxydation zu 2-Phenyl-thionaphthensulfonen	42
 Literaturzusammenstellung	48
Lebenslauf	49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von 2-Phenyl-thionaphthenen durch Ringschlüsse dargestellt. Dabei wurde der Einfluß studiert, den verschiedene Substituenten in Phenyl-phenacyl-sulfiden auf den Ringschluß und die Umlagerung des Phenylrestes in die 2-Stellung ausüben. Die 2-Phenyl-thionaphthene wurden zu Sulfonen oxydiert und deren Fluoreszenz verglichen. Es wurde angestrebt, den Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenz kennenzulernen.

A) Darstellung von Phenyl-phenacyl-sulfiden

In Abänderung der bereits 1890 von D e l i s l e¹⁾ durchgeführten Arbeiten wurden mit zwei sich wenig unterscheidenden Methoden sämtliche Phenyl-phenacyl-sulfide dargestellt.

1.) Bei der ersten Darstellungsweise wurde das Thiophenol in einer wäßrigen, mit Methanol verdünnten NaOH vollständig klar zum Natrium-thiophenolat gelöst und nach dem Erkalten dazu die methanolische Lösung von w-Bromacetophenon unter Außenkühlung gegossen. Das sehr reaktionsfreudige Brom-Atom in w-Stellung setzt sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit dem Na-thiophenolat so um, daß am Schwefel auch in Gegenwart von Carboxyl-Gruppen alkyliert wird. Das Phenyl-phenacyl-sulfid fällt entweder als Kristallmasse oder als Öl bereits während der Reaktion aus. Die gelben bis gelbbraunen Öle haben alle den typischen Sulfidgeruch. Da diese Öle häufig sehr schwer destillieren, wurden sie gleich als Rohprodukte weiter verarbeitet.-

2.) Zur zweiten Methode, Bildung der Natrium-thiophenolate in wasserfreiem Methanol mit Natrium-methylat, wurde gegriffen, da verschiedene meta-substituierte Thiophenole bei der Salzbildung mit NaOH in Gegenwart von Wasser einer teilweisen Hydrolyse unterliegen (schwächere Säuren) und deshalb die Ausbeute schlechter würde.

B) Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen

1.) Ringschluß zu 2-Phenyl-thionaphthenen mit wasserentziehenden Mitteln

Zur Wasserabspaltung aus den Phenyl-phenacyl-sulfiden und damit Ringschluß zu 3- bzw. 2-Phenyl-thionaphthenen wurden je nach Substituent und zu erwartendem Endprodukt verschiedene Methoden angewandt.

a) Als probates Mittel, um zu 3-Phenyl-thionaphthenen zu kommen, wurde die bereits von D a n n u. K o k o r u d z ²⁾ eingesetzte Polyphosphorsäure bei 100°C mit Erfolg benützt.-

b) Steigert man die Temperatur auf 190°C, also fast auf das Doppelte, so erhält man 2-Phenyl-thionaphthene in wechselnden Ausbeuten ³⁾.

c) Auch mit wasserfreier Flußsäure lassen sich Phenyl-phenacyl-sulfide mit schlechteren Ausbeuten zu 2-Phenyl-thionaphthenen ringschließen ²⁾.

d) Ein weiteres Verfahren, das sich des AlCl_3 als wasserentziehendem Mittel bedient, wurde von den Farbwerken Hoechst in einem Patent beschrieben ⁴⁾. Als ringschließendes Agens dient hier eine Schmelze aus AlCl_3 und NaCl . Die mit sehr guten Ausbeuten entstehenden Reaktionsprodukte sind auch 2-Phenyl-thionaphthene.

e) Mit Hilfe der letzten Methode wurde in homogener Chlorbenzol-Lösung mit der 2,5-fachen stöchiometrischen Menge AlCl_3 gearbeitet ⁵⁾. Diese Methode ist sehr schonend und liefert mit wechselnden Ausbeuten verhältnismäßig reine Produkte.

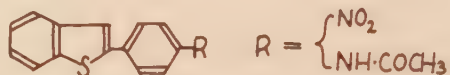
Der Versuch, Phenyl-phenacyl-sulfon F: 95-96°C, das aus dem Na-Salz der Benzol-sulfinsäure ⁶⁾ und w-Brom=acetophenon analog nach T r ö g e r u. B e c k ⁷⁾ hergestellt wurde, zum 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon ringzuschließen, mißlang sowohl mit Polyphosphorsäure (2 Stunden bei 100°C), wie auch mit wasserfreier Flußsäure (1 Stunde bei 100°C) bzw. einer $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ - Schmelze (1/2 Stunde bei 120°C). In allen drei Fällen wurde das Ausgangsmaterial nahezu vollständig wieder zurückgewonnen.

Die Ringbildungstendenz zu einem 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon gegenüber dem aromatischen System des 2-Phenyl-thionaphthens ist wesentlich geringer, denn das Thionaphthen-sulfon gleicht mehr einer aliphatischen

Verbindung.

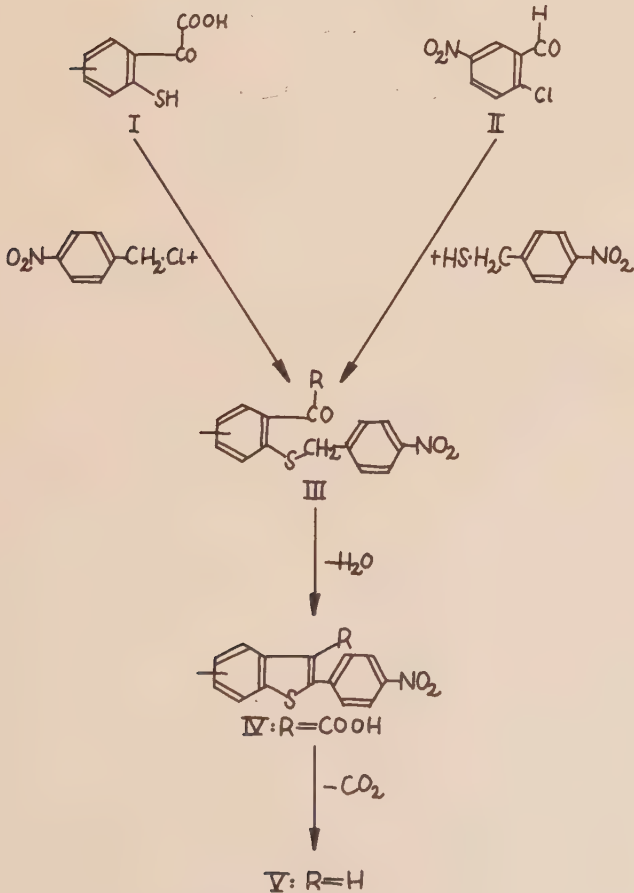
2.) Andere Ringschlußmethoden

Nicht alle der angeführten 2-Phenyl-thionaphthene konnten mit Hilfe dieser Methoden hergestellt werden. Den Ringschluß- und Umlagerungsversuchen widerstand vor allem das in meta-Stellung zum Schwefel substituierte (3-Chlor-phenyl)-phenacyl-sulfid. Ebenfalls Schwierigkeiten bereiteten die folgenden, in der zu erwartenden 2-(para-phenyl)-Stellung substituierten Verbindungen ³⁾:



Diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde ein anderer Weg gewählt, bei dem die 2-Stellung des Phenylrestes schon gegeben ist. Dabei bietet sich eine Reaktion an, die bereits von *Bezdrík, Friedländer u. Koeniger* ⁸⁾ und später von *Mayer* ⁹⁾ angewandt wurde. 2.3-Dihydro-2.3-diketo-thionaphthen, auch Thionaphthen-chinon genannt, spaltet mit Alkalilauge oder auch schon mit Sodalösung den Ring auf und gibt dabei das Na-Salz der o-Mercapto-phenyl-glyoxylsäure (I). Diese Verbindung läßt sich am S-Atom ebenso leicht alkylieren wie Thiophenol. Die Reaktionsprodukte sind durch ihre Carboxylgruppe laugelöslich. Das 2.3-Dihydro-2.3-diketo-thionaphthen wurde nach *Pummere* ¹⁰⁾ aus 3-Oxy-thionaphthen über das 4'-Dimethyl-amino-anil und dessen Spaltung mit 15-prozentiger HCl erhalten. Das 5-Methyl-2.3-dihydro-2.3-diketo-thionaphthen wurde nach *Stolle* ¹¹⁾ und *Papa, Schwenk u. Ginsberg* ¹²⁾ aus 4-Methylthiophenol und Oxalylchlorid hergestellt. Die o-Mercapto-phenyl-glyoxylsäuren (I)

ließen sich mit 4-Nitro-benzyl-chlorid in Methanol
glatt zu 2-(4'-Nitro-benzyl-mercapto)-phenyl-glyoxyl-
säuren (III; R=COOH) alkylieren. Aus der reaktions-
fähigen CH₂-Gruppe und der Keto-Gruppe wurde mit Es-
sigsäureanhydrid und Piperidin intramolekular Wasser



abgespalten und so der Ring zu einer substituierten 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure (IV; R=COOH) geschlossen. Zur Decarboxylierung dieser Säure wurde in Chinolin mit gepulvertem Naturkupfer C erhitzt. Die durch das Heteroatom aktivierte Carboxylgruppe ließ sich auf diese Weise leicht abspalten.

Das 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen (V), F: 214,5-216°C (aus Eisessig), wurde dann mit SnCl_2 in HCl und Eisessig zum Amin reduziert. Das Hexachlorostannat des 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthens fiel in Form eines weißlich-grauen Kristallbreies beim Abkühlen der Lösung aus. Zur Charakterisierung wurde das Amin in Essigsäureanhydrid acetyliert.

Wird an Stelle von 3-Oxy-thionaphthen bei der Umsetzung nach P u m m e r e r ¹⁰⁾ das 6-Chlor-3-oxy-thionaphthen genommen, so kommt man, wenn alle anderen Stufen analog durchgeführt werden, zum 6-Chlor-2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen, das nach S a n d m e y e r über das Diazoniumsalz in das 6-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen umgewandelt werden kann.

Wird 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd (II) in äthanolischer Lösung mit 4-Nitro-benzyl-mercaptan ¹³⁾ unter Zusatz von Na-hydrogencarbonat umgesetzt, so kristallisiert aus dieser Lösung 2-(4'-Nitro-benzyl-mercapto)-5-nitro-benzaldehyd (III; R=H) in einer Ausbeute von 82 % d.Th. in hellgelben Nadeln aus. Ohne weitere Reinigung wurde aus dieser Verbindung mit einer P e r k i n -Reaktion, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Wasser abgespalten. Das 5-Nitro-2-(4'-nitro-phenyl)-thionaphthen (V) kristallisiert aus der Reaktionslösung beim Abkühlen in langen, gelben Nadeln vom F: 245-246,5°C aus.

Die beiden Nitro-Gruppen wurden analog mit Zinn-II-chlorid reduziert. Mit Hilfe der S a n d m e y e r -Reaktion ließen sich unschwer über das Tetrazonium-

salz die beiden Amino-Gruppen gegen Chlor austauschen. In einer ähnlichen Reaktion wurden über das Tetrazonium-di-tetrafluorborat 2 Fluor-Atome in das Molekül eingeführt ¹⁴⁾.

Das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3': 3.2-thiophen wurde nach B a k e r, E l - N a w a w y u. O l l i s ¹⁵⁾ aus Thiosalicylsäure, Diphosphorpentoxyd und Tetralin dargestellt, F: 212-213°C.

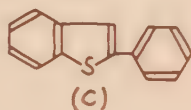
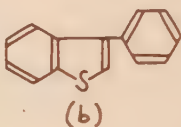
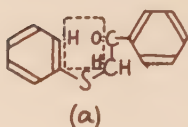


C) Begrenzungen der verschiedenen Ringschlußmethoden

Bei dem Vergleich der verschiedenen Ringschlußbedingungen und der dabei entstehenden Reaktionsprodukte ist zunächst zu erkennen, daß niedere Reaktionstemperaturen und Zeiten meist zu den 3-Phenyl-derivaten führen, während umgekehrt bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten die 2-Phenyl-thionaphthene überwiegen. Von dieser großen Linie weichen einige Verbindungen ab, die entweder eine gewisse Mittelstellung einnehmen, oder als extremer Fall überhaupt kein definiertes Ringschlußprodukt bilden. Bei Betrachtung des Formelbildes (a) drängt sich zunächst die Vorstellung auf, daß das 3-Phenyl-thionaphthen zwangsläufig bei jedem Ringschluß unter Wasserabspaltung aus Phenylphenacyl-sulfid entstehen muß. Ob dieses zunächst gebildete 3-Phenyl-Derivat erhalten bleibt oder umgelagert wird, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, denen es unterliegt. Daß man den Phenyl-Ring von der 3-Stellung in die 2-Stellung verschieben kann, zeigten D a n n u. K o k o r u d z ²⁾ in einem Versuch, bei

dem sie 3-Phenyl-thionaphthen 24 Stunden bei Raumtemperatur in der 20-fachen Menge Flußsäure stehen ließen. Die Aufarbeitung des Ansatzes ergab eine

Umwandlung in das 2-Phenyl-thionaphthen mit 24 % Ausbeute. Das durch seine längere Konjugation (Formelbild c) energetisch begünstigtere 2-Phenylthionaphthen wird erst bei höherer Temperatur gebildet.



Die Schwelle, bei der die Umwandlung erfolgt, liegt naturgemäß bei Verbindungen mit verschiedenen Substituenten bei verschiedenen Werten. Bei einer funktionellen Gruppe in einer bestimmten Stellung ist die quantitative Umlagerung des Phenylrestes sogar unmöglich, denn der Versuch, (3-Chlor-phenyl)-phenacylsulfid mit Polyphosphorsäure bei 190°C 5 Stunden, oder mit einer $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze zum eindeutigen 6-Chlor-2-phenyl-thionaphthen umzusetzen, mißlang. Polyphosphorsäure ergibt ein Gemisch aus 2- und 3-Phenyl-thionaphthen; die $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze eine nicht näher untersuchte Verbindung, deren Analyse mit den berechneten Werten nicht übereinstimmt.

Zur Deutung dieses Versuchsergebnisses können eine Reihe von möglichen Resonanzformeln ¹⁶⁾ herangezogen werden, die es vielleicht gestatten, eine Erklärung dafür zu geben:



Die Formeln (a) und (d) stellen Grenzformen dar, die den Schluß zulassen, daß elektronegative Substituenten in der 6-Stellung des Moleküls (Formel d) die Umlagerung des ebenfalls elektronegativen Phenylrestes von 3 nach 2 erschweren.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen darf als sicher angenommen werden, daß entgegen den von B a n = f i e l d, D a v i e s, G a m b l e u. M i d d = l e t o n ³⁾ gemachten Angaben, bei zwei verschiedenen Versuchen, 3-Methoxy-phenyl-phenacyl-sulfid zum Ring zu schließen (mit kalter, konz. Schwefelsäure oder durch 3-stünd. Erhitzen mit Polyphosphorsäure auf 190°C), nicht derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, sondern zwei verschiedene Produkte gebildet werden. Bereits von F r i e s, H e e r i n g, H e m = m e c k e u. S i e b e r t ¹⁷⁾ wird das durch Ringschluß mit Schwefelsäure erhaltene 6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen mit einem Schmelzpunkt von 59°C beschrieben. Auch nach D a n n u. K o k o r u d z ²⁾ entstehen aus Phenyl-phenacyl-sulfiden mit kalter konz. Schwefelsäure die 3-Phenyl-Derivate. Unser Ringschlußversuch mit Polyphosphorsäure (1 Stunde bei 100°C) ergab mit 79 % Ausbeute das 6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen, F: 59-61°C (aus Äthanol). Das bei der Oxydation mit H₂O₂ in Eisessig entstehende Sulfon fluoreszierte unter der UV-Lampe nicht. Rührt man aber das 3-Methoxy-phenyl-phenacyl-sulfid mit Polyphosphorsäure 3 Stdn. bei 190°C, so entsteht ein bei 153-153,5°C schmelzender Kohlenwasserstoff, dessen Oxydation mit H₂O₂ in Eisessig ein hellblaugrün fluoreszierendes Sulfon ergibt. Das UV-Absorptionsspektrum (Abb.A, Nr.1) stellt mit dem des 5-Methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfons (2) und dem des 2-Phenyl-thionaphthen-sulfons (3) ein Kurvenbündel dar, das seine Konstitution als 2-Phenyl-Derivat sicherstellt. Ein Vergleich mit UV-Spektren der gleichsubstituierten 3-Phenyl-thionaph=

then-sulfone unterstreicht noch diese Tatsache.

(6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen-sulfon 1a ; 5-Methyl-3-phenyl-thionaphthen-sulfon 2a ; 3-Phenyl-thionaphthen-sulfon 3a).

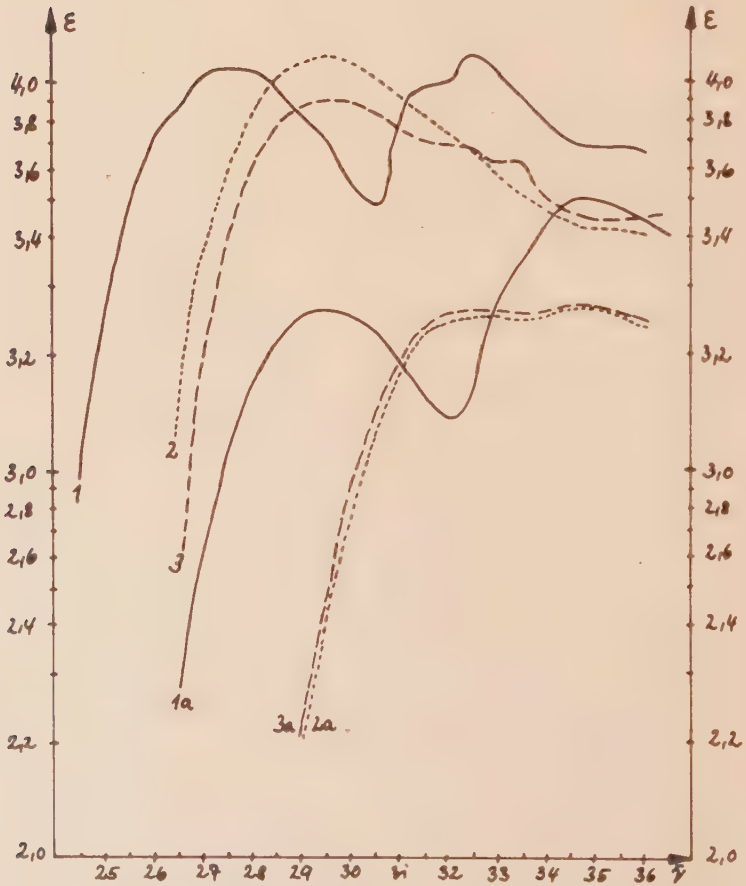


Abb. A

D) Oxydation zu 2-Phenyl-thionaphthen-sulfonen

1.) Die Oxydation der 2-Phenyl-thionaphthene zu den Sulfonen konnte mit einer Ausnahme in Eisessig oder Propionsäure mit 30-prozent. H_2O_2 durchgeführt werden. Da die Oxydation aber nur in homogener Phase erfolgte und die 2-Phenyl-thionaphthene in verdünnter Essigsäure nur schwer löslich waren, wurden sie zunächst in siedendem Eisessig gelöst. Dazu gab man etwa ein Viertel der Menge an H_2O_2 , wobei die Reaktion unter Gelbfärbung und Gasentwicklung sofort oder nach kurzem Erwärmen einsetzte. Der bei der Zugabe ausgefallene Kohlenwasserstoff ging dabei wieder vollständig in Lösung. Diese erste Phase der Oxydation war nach 5 Min. beendet. Nach weiteren 5 Min. leichtem Sieden wurde der Rest des Wasserstoffperoxyds zugegeben und insgesamt $1/2$ Stde. leicht am Rückfluß gekocht. Die Sulfone fallen alle beim zweiten Zusatz von H_2O_2 als gelbe bis grünliche Nadeln aus, deren Abscheidung durch Wasserzusatz und Abkühlung vervollständigt werden konnte.

2.) Das 2.2'-Dithionaphthyl-4.4'-diphenyl bildete bei der Oxydation eine Ausnahme. Die Verbindung ist in Eisessig und Propionsäure praktisch unlöslich, sodaß eine andere Methode gefunden werden mußte. Da bei der Oxydation mit Eisessig und H_2O_2 intermediär Peressigsäure als wirksames Agens entsteht, wurde die Verbindung in Nitrobenzol gelöst (80 ml auf 400 mg!) und mit der 1,2-fachen Menge 40-prozent. Peressigsäure in 8-10 Min. oxydiert. Der schwerlösliche Kohlenwasserstoff ging dabei unter Bildung des leuchtend gelben Disulfons in Lösung. Eine längere Oxydationsdauer verminderte die Reinheit und die Ausbeute stark. Das 2.2'-Dithionaphthyl-4.4'-diphenyl-disulfon schied sich beim Abkühlen des Reaktionsansatzes in Form langer, leuchtend gelber Nadeln ab.

Weder die Oxydationsansätze noch die festen Sulfone sollen -aus später noch näher erläuterten Gründen- längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt sein.

E) Beschreibung der Fluoreszenz-Meßanordnung

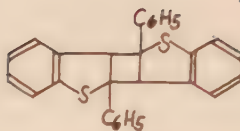
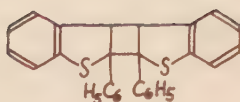
Die spektrale Verteilung und Intensität des Fluoreszenzlichtes wurden mit einem ZEISS-Spektralphotometer M4Q und dem dazu entwickelten Fluoreszenzansatz ZFM 4 der gleichen Firma gemessen. Das Gerät war mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher der Firma MAURER ausgerüstet.

Der Fluoreszenzansatz ZFM 4 gestattet zwei Meßanordnungen. Einmal stehen die Glasküvetten senkrecht im Probenwechsler und die anregende Strahlung ($27,5 \bar{\nu} = 365 \text{ m}\mu$) fällt senkrecht dazu ein. Das Fluoreszenzlicht wird durch den polierten Boden der Küvetten über eine Sammellinse und einen Spiegel dem Monochromator des Spektralphotometers zugeleitet. Da bei größeren Konzentrationen die anregende Strahlung schon in geringer Schichtdicke absorbiert wird und damit der Monochromator nicht voll ausgeleuchtet wird, können zur Umgehung dieser Schwierigkeit die Küvetten als zweite Meßanordnung schräg gestellt werden. Dann wird der Monochromator auch von der dünnen zur Fluoreszenz angeregten Schicht voll ausgeleuchtet. Sämtliche Sulfone wurden in den Konzentrationen 10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-5} Mol/l (in Toluol) in senkrechter und schräger Anordnung gemessen. Als Bezugslösung diente eine 10^{-4} molare Lösung von 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon. Das Anzeigegerät wurde mit der Standardlösung in senkrechter Anordnung bei einer Wellenlänge $\bar{\nu} = 24,4$ ($410 \text{ m}\mu$; Fluoreszenzmaximum) und einer Spaltbreite von 0,2 mm auf 50 Skalenteile eingestellt. Die Verstärkung am Anzeigegerät war $1/10$.

F) Diskussion der Fluoreszenzmeßergebnisse

Bei der Betrachtung der Fluoreszenzmeßergebnisse wurden einige Voraussetzungen gemacht, die erwähnt werden müssen. Es wurde als erstes angenommen, daß die Meßanordnung von 0-100 Skalenteile und die Verstärkung des Meßgerätes einen linearen Verlauf haben, daß also z.B. die Anwendung einer 10-fachen Verstärkung bei einer Wellenlänge auch tatsächlich den 10-fachen Wert ergibt. Dieser lineare Verlauf ist bei verschiedenen Wellenlängen dann nicht gewährleistet, wenn die unterschiedliche, spektrale Empfindlichkeit des Sekundärelektronen-Vervielfachers nicht in Rechnung gestellt wird. Eine Messung ohne Berücksichtigung dieser Korrektur ergibt unkorrigierte Flächen. Der Vergleich dieser Flächen erscheint aber zulässig, da alle Kurven, sowohl die der Fluoreszenz als auch der UV-Absorption, annähernd im selben Bereich liegen. Nicht linear ist weiterhin die Zunahme der Meßwerte bei Erhöhung der Spaltbreite, daher wurde eine konstante Spaltbreite von 0,2 mm eingehalten.

Die Fehlerbreiten aller angegebenen Werte liegen bei Ermittlung der Flächen mit dem Planimeter bei $\pm 2 \%$. Die Messung der UV-Absorption ist ebenfalls mit $\pm 2 \%$ Fehler reproduzierbar. Die Fehlerbreite der Fluoreszenzmessung selbst jedoch kann nicht genauer als mit $\pm 10 \%$ angenommen werden. Diese Ungenauigkeit ist auf die Reaktionsfähigkeit der 2-Phenyl-thionaphthen-sulfone bei Energieeinstrahlung zurückzuführen. Die Doppelbindung zwischen der 2- und 3-Stellung wird dabei aktiviert und gibt so Anlaß zur Dimerisation von 2 Molekülen Sulfon¹⁸⁾.



Je nach Meß- und damit Belichtungsdauer verändert sich deshalb die Konzentration an fluoreszierender Substanz. Die Meßwerte können nun entweder größer oder kleiner werden, je nach betrachteter Konzentration. Eine Erklärung dafür gibt Tabelle II (senkrechte Anordnung) und Abbildung 4. Mit zunehmender Verdünnung zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol/l müssen danach die Meßwerte größer werden, da die Konzentration ja kleiner wird. Im Bereich der Verdünnung 10^{-4} Mol/l wird das Maximum erreicht und dann muß naturgemäß auch die Fluoreszenzlichtausbeute mit abnehmender Konzentration kleiner werden.

In Tabelle I sind alle bei 10^{-4} Mol/l und senkrechter bzw. schräger Anordnung gemessenen, unkorrigierten Fluoreszenzkurvenflächen eingetragen. Dazu wurde die Fläche vorher noch auf 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon~~g~~ bezogen, das als Standardverbindung zu 100 angenommen wurde. Den Kurven fehlen die Korrekturen für die Extinktion bei der anregenden Wellenlänge (365 mμ) sowie für die spektrale Empfindlichkeit des Sekundärelektronen-Vervielfachers; diese können aber vernachlässigt werden, wenn die Fluoreszenzmaxima bei annähernd gleichen Wellenlängen liegen.

Eine tatsächliche Verbesserung der Fluoreszenz der Grundsubstanz ergibt nach den vorliegenden Messungen als Einzelsubstituent nur Chlor in der 2-(4'-Stellung)!. Alle Substituenten in den anderen möglichen Stellungen im Molekül bewirken zunächst einmal einen Rückgang, der aber durch Eintritt eines zusätzlichen Substituenten in die 2-(4'-Stellung) wieder kompensiert wird.

Ein sehr deutlicher, negativer Einfluß ist zu bemerken bei Eintritt von Substituenten in die 3-, 4- und 7-Stellung des Moleküls. Weniger verschlechternd wirkt die 5-Stellung und den geringsten Effekt in dieser Richtung weist die 6-Stellung des Moleküls auf.

Weiterhin sei noch auf die kondensierten Ringsysteme aufmerksam gemacht, wie z.B. 4.5-Benzo-, 2-(α -naphthyl)- und 4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'. 3'-3.2-thiophen-mono- und di~~s~~-sulfon. Alle diese Ringsysteme verschlechtern die Fluoreszenz in auffallender Weise. Offenbar hat eine Flächenvergrößerung des starren Moleküls keinen positiven Einfluß auf die Fluoreszenz.

Als fluoreszenzerhöhende Substituenten können die Methylgruppe, Fluor und Chlor bezeichnet werden. Als fluoreszenzvermindernd erwiesen sich die Nitrogruppe (löscht die Fluoreszenz völlig)¹⁹⁾, Brom, die Methoxy- und Äthoxygruppe. Eine genauere Aussage über die Einflüsse der Stellung und Substituenten erfordert allerdings die Untersuchung einer wesentlich größeren Anzahl von Verbindungen.

Aus all den Vergleichen kann geschlossen werden, daß das 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon nach allen hier untersuchten Substanzen den stärksten positiven Einfluß auf die Fluoreszenz des Grundkörpers haben müßte.

Da die Basislängen der Fluoreszenzkurven alle annähernd gleich lang sind, und die Kurven alle die gleiche, einem Dreieck sehr ähnliche Form besitzen, können zum näherungsweisen Vergleich an Stelle der Flächengrößen die Skalenteile des maximalen Ausschlags verwendet werden. (Abb 1)

Wie aus Tabelle II und Abbildung 4 ersichtlich,

differieren die Maxima-Werte für die drei gemessenen Konzentrationen in der senkrechten Meßanordnung beträchtlich. Bei Betrachtung der Abhängigkeit der maximalen Lichtausbeute von der Konzentration ergibt sich der Schluß, daß die zunächst willkürlich bei 10^{-4} Mol/l angenommene, maximale Fluoreszenz-Lichtausbeute bei einer anderen Konzentration liegen kann. Deshalb wurden mit einer Verdünnungsreihe 10^{-3} ; 5×10^{-4} ; $2,5 \times 10^{-4}$; $1,25 \times 10^{-4}$; $6,25 \times 10^{-5}$; $3,12 \times 10^{-5}$; $1,56 \times 10^{-5}$ Mol/l die günstigsten Konzentrationen für 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon, 2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen-sulfon und 2.2'-Di-thionaphthyl-4.4'-diphenyl-disulfon ermittelt (Abb.4).

Abbildungen 2 und 3 zeigen Fluoreszenz- und UV-Absorptionskurven zusammen. Beim 2.2'-Di-thionaphthyl-4.4'-diphenyl-disulfon ist ein spiegelbildlicher Verlauf der beiden Kurven zu erkennen.

In Tabelle III wurde versucht, mit Hilfe verschiedener Korrekturen Vergleichszahlen für die drei genauer gemessenen Verbindungen zu finden, die dem Verhältnis der Umwandlung des eingestrahlten Lichtes in Fluoreszenzlicht nahekommen dürften. Dabei wurde wieder 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon als Bezugssubstanz herangezogen. In die Vergleichszahl gehen die Extinktion des Sulfons bei der anregenden Wellenlänge (365 m μ) und die zur Messung verwendete Konzentration ein. Ein dritter Faktor, der auch noch berücksichtigt werden müßte, ist die Empfindlichkeitskurve für verschiedene Wellenlängen des Sekundärelektronen-Vervielfachers (in unserem Fall Typ MAURER, älteres Muster), die allerdings nicht bekannt war. Deshalb sind also nur die Werte vergleichbar, deren Fluoreszenzmaxima gleich sind oder sehr nahe beieinander liegen. Der korrigierte Wert errechnet sich nach folgender Formel:

Maximale Fluoreszenzkurvenfläche

$E(365 \text{ m}\mu) \times C$

Tabelle I

Nr.	Derivate des Thio- naphthen-sulfons	Absorption			senkr. Anordng.		Fluoreszenz schräg. Anordng.			
		Abs. m μ max	Abs. ϵ max	365 m μ	Max. Skt.-4 C=10 ⁻³ Mol/l	Flä- che	Verh. zu 100	Flä- che	Verh. zu 100	Fl. m μ max
1	2-Phenyl	333	3,89	3,41	50	20,6	100	17,9	100	410
2	5-Brom-2-phenyl	322	3,44	3,23	7	3,5 ⁺	17	3,2	18	417
3	5-Chlor-2-phenyl	339	4,12	3,60	35	15,5	75	12,5	70	413
4	(2-(4'-Chlor-phenyl)-	339	4,14	3,80	62	25,0	121	18,0	101	413
5	5.6-Dichlor-2-phenyl-	344	3,63	3,47	34	14,3	70	12,7	71	420
6	5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-	345	4,12	3,73	47	19,0	93	14,0	78	417
7	6-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-	351	4,16	4,13	60	23,4	114	19,0	106	426
8	5-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-	333	4,12	3,51	47	21,1	102	17,3	97	413
9	5-Methyl-2-phenyl-	339	4,11	3,58	47	20,0	97	15,0	84	410
10	5.6-Dimethyl-2-phenyl-	339	4,13	3,83	51	20,7	101	15,0	84	420
11	5-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-	346	4,18	4,14	55	21,8	106	16,4	92	427
12	5.6-Dimethyl-2-(3'.4'-dime- thyl-phenyl)-	351	4,14	4,13	58	22,9	111	16,0	89	427
13	5-Methyl-6-äthoxy-2-phenyl-	365	4,11	4,11	19	8,5	41	6,0	34	459

(Fortsetzung Seite 18)

+) C = 10⁻³ Mol/l

(Fortsetzung Tabelle I)

14	5-Methyl-2-(4'-chlor-phenyl)-	345	4, 14	4, 11	58	23, 1	112	16, 2	90	424
15	5-Chlor-2-(4'-methyl-phenyl)-	345	4, 13	3, 94	58	23, 2	113	16, 9	94	420
16	5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-	351	4, 11	3, 82	28	11, 4	55	8, 1	45	420
17	6-Methoxy-2-phenyl-	365	4, 11	4, 11	23	10, 0	49	7, 3	41	453
18	2.5-Diphenyl-	357	4, 19	4, 19	51	19, 6	95	17, 9	100	439
19	2-(4'-Diphenyl)-	352	4, 19	4, 17	37	14, 6	71	14, 0	78	435
20	4.5-Benzo-2-phenyl-	355	3, 59	3, 80	28	10, 3	50	7, 5	42	463
21	2-(α -Naphthyl)-	345	4, 17	4, 15	33	12, 6	61	9, 5	53	431
22	2.2'-Dithionaphthyl-4.4'- diphenyl-disulfon	378	4, 48	4, 43	57	21, 5 ⁺	104	16, 0	89	450
23	4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno- 2'.3':3.2-thiophen-monosulfon	333	3, 92	3, 50	21	10, 0	49	7, 3	41	435
24	4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno- 2'.3':3.2-thiopheno-disulfon	253	4, 56	3, 90	34	14, 0	68	10, 5	59	463
25	2-(4'-Acetamino-phenyl)-	365	4, 19	4, 19	35	14, 7	72	14, 0	78	467

+) C' = 2×10^{-5} Mol/l

Tabelle II

Verbindung		senkr. Anordng.			schräge Anordng.		
Thionaphthen-sulfon		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
1	2-Phenyl	28	50	9	42	17	3
2	5-Brom-2-phenyl	7	6	1	7	2	0
3	5-Chlor-2-phenyl	11	35	7	27	14	2
4	2-(4'-Chlor-phenyl)-	12	62	13	44	27	4
5	5,6-Dichlor-2-phenyl-	14	34	6	29	13	2
6	5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-	8	47	10	33	20	4
7	6-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-	9	62	21	47	40	10
8	5-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-	17	47	8	38	19	3
9	5-Methyl-2-phenyl-	15	47	8	35	19	3
10	5,6-Dimethyl-2-phenyl-	9	51	12	36	22	4
11	5-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-	9	55	17	41	28	6
12	5,6-Dimethyl-2-(3',4'-dimethyl-phenyl)-	7	58	18	39	28	6
13	5-Methyl-6-äthoxy-2-phenyl-	2	19	6	12	9	2
14	5-Methyl-2-(4'-chlor-phenyl)-	9	58	16	39	26	5

(Fortsetzung Seite 20)

(Fortsetzung Tabelle II)

15	5-Chlor-2-(4'-methyl-phenyl)-	9	58	15	39	26	5
16	5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-	5	28	6	18	12	2
17	6-Methoxy-2-phenyl-	3	23	7	15	11	2
18	2.5-Diphenyl-	8	51	26	41	34	9
19	2-(4'-Diphenyl)-	7	37	23	34	28	8
20	4.5-Benzo-2-phenyl-	3	28	7	19	13	3
21	2-(α -Naphthyl)-	4	33	13	23	18	5
22	2.2'-Dithionaphthyl-4.4'-diphenyl-disulfon	7	15	44	42	37	17
23	4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3'-3.2-thiophen-monosulfon	7	21	4	12	6	1
24	4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3'-3.2-thiophen-disulfon	5	34	7	24	15	2
25	2-(4'-Acetamino-phenyl)-	5	35	23	33	27	7

Tabelle III

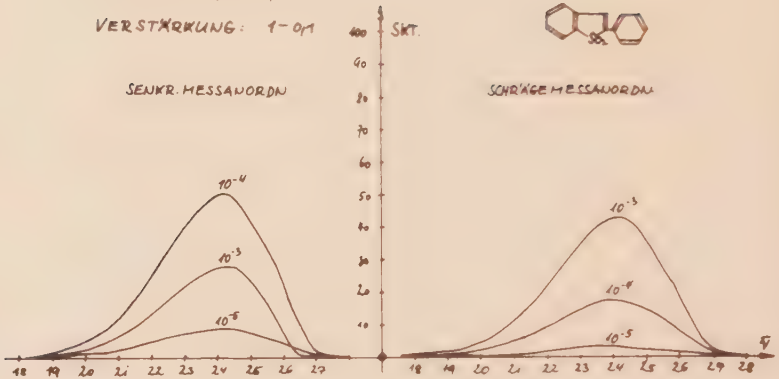
FLUORESZENZ

Verbindung	Max. $\lambda_{\text{Fluor.}}$	Max. $\lambda_{\text{Exz.}}$	Max. $\lambda_{\text{Em.}}$	Skt. im Max.	ϵ (365 $m\mu$)	C	$\frac{\text{Max. Fluor. Kurv. Fl.}}{\epsilon \cdot C}$	Verh. zu 1
2-Phenyl-	410	27	100	65	3,41	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$\frac{100}{3,41 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}} = 1,17 \cdot 10^5$	1
2-(4-chlor-phenyl)-	413	30	111	73	3,80	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$\frac{111}{3,80 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4}} = 2,34 \cdot 10^5$	2
2.2'-Dithionaphthyl-4.4'- diphenyl-disulfon	450	21,5	80	57	4,43	$2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{80}{4,43 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 9 \cdot 10^5$	7,7

LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL

SPALTBREITE: 0,2 mm

VERSTÄRKUNG: 1-0,1



LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL

SPALTBREITE: 0,2 mm

VERSTÄRKUNG: 1-0,1

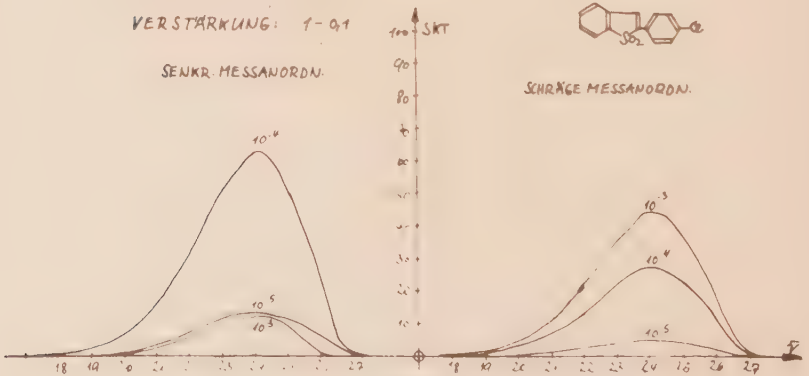
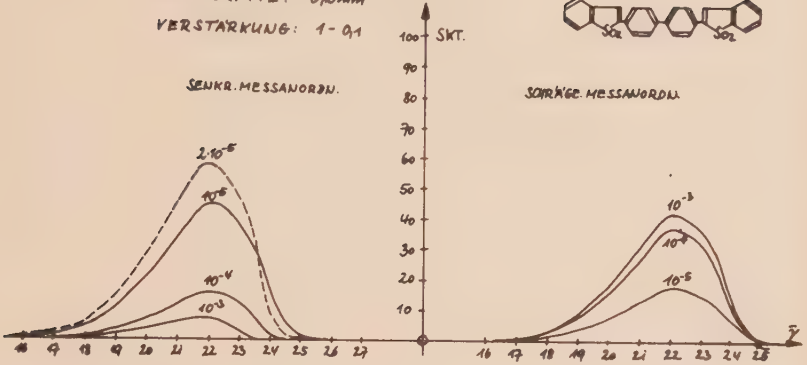
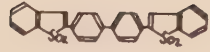


ABB 1

LÖSUNGSMITTEL: DIMETHYLFORMAMID

SPALTBREITE: 0,2 mm

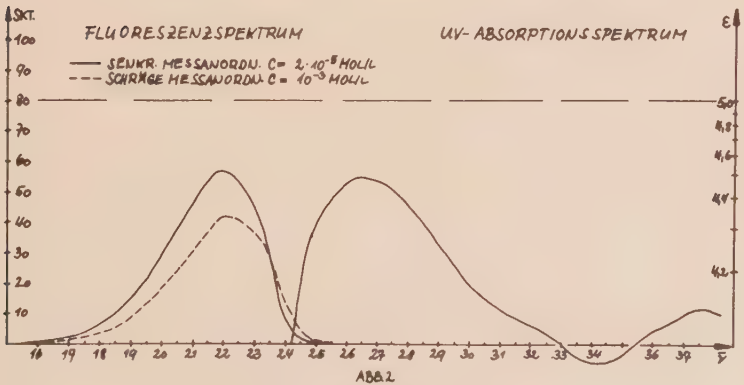
VERSTÄRKUNG: 1-0,1



LÖSUNGSMITTEL: DIMETHYLFORMAMID

SPALTBREITE: 0,2 mm

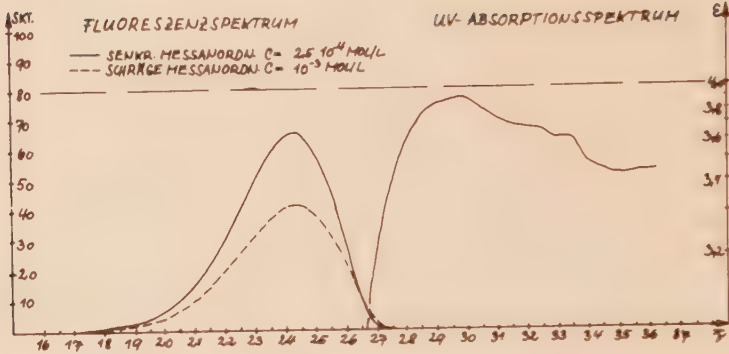
VERSTÄRKUNG: 1-0,1



LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL

SPALTBREITE: 0,2 mm

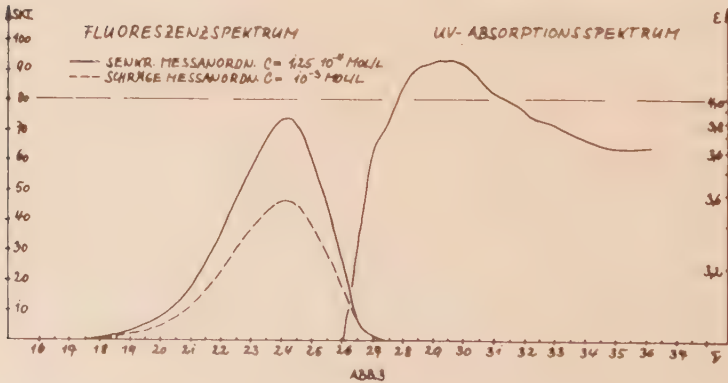
VERSTÄRKUNG: 1-0,1



LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL

SPALTBREITE: 0,2 mm

VERSTÄRKUNG: 1-0,1



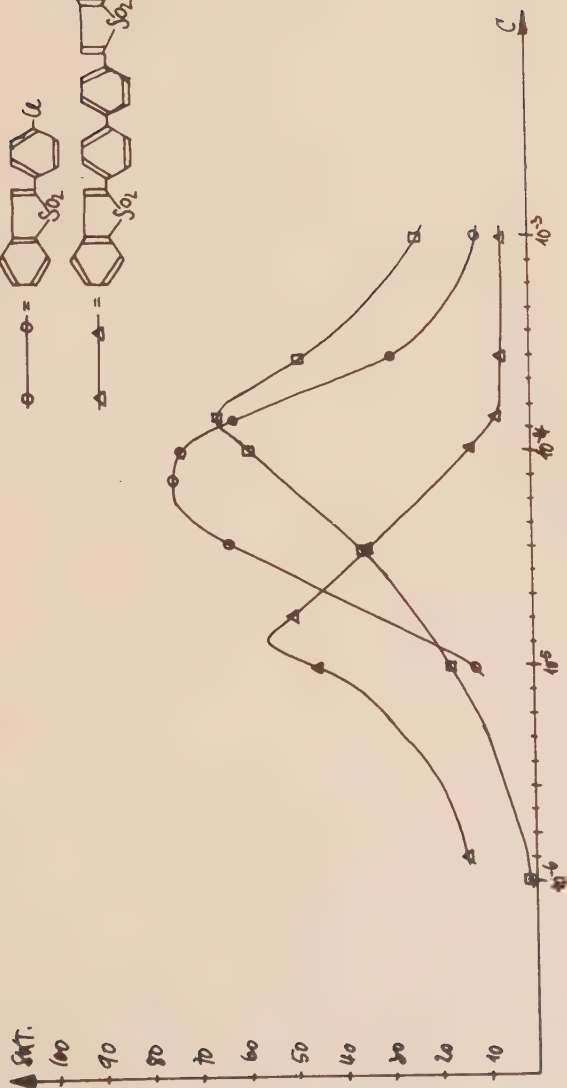
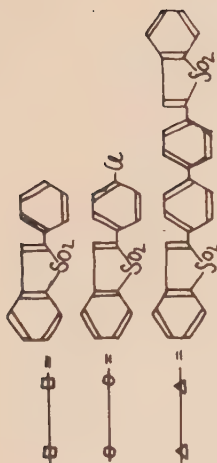


ABB. 4

Versuchsteil x)

A) Darstellung von Phenyl-phenacyl-sulfiden

(4-Chlor-2.5-dimethyl-phenyl)-phenacyl-sulfid:

Aus 17 g (0,1 Mol) 4-Chlor-2.5-dimethyl-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH, 10 ml Wasser und 150 ml Methanol wurde durch Kochen bis zur klaren Lösung das Na-Thiophenolat hergestellt und nach dem Abkühlen die kalt bereitete Lösung von 20 g (0,1 Mol) w-Bromacetophenon in 100 ml Methanol langsam dazugegossen. Dabei fällt bereits das Reaktionsprodukt aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Nachdem die Mischung abgekühlt war, wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 29 g (100 % d.Th.) F: 101-103°C.

(3-Methoxy-phenyl)-phenacyl-sulfid:

Aus 1,2 g (0,05 Mol) Na, 20 ml absol. Methanol wurde Na-methylat hergestellt und darin 7 g (0,05 Mol) 3-Methoxy-thiophenol klar gelöst. Dazu wurde die kalt bereitete Lösung von 10 g (0,05 Mol) w-Bromacetophenon in 25 ml Methanol gegossen. Die rotgefärbte Lösung wurde noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht und dann in 300 ml Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit 2n Alkalilauge von nichtumgesetztem Thiophenol befreit, mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Im Vakuum destillierten sehr langsam bei 80-104°/0,4 Torr 7 g (54 % d.Th.) gelbbraunes Öl.

x) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Darstellung von Ketonen

- 1) Phenyl-phenacyl-sulfid: 11 g (0,1 Mol) Thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 20 g (0,1 Mol) ω -Brom-acetophenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. Rückfluß. Ausbeute: 22 g (96 % d.Th.), F: 48-50°C.
- 2) Phenyl-desyl-sulfid: 11 g (0,1 Mol) Thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH, in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 27,5 g (0,1 Mol) Bromdesoxy-benzoin in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 27 g (89 % d.Th.), F: 68-74°C.
- 3) 3-Methoxy-phenyl-desyl-sulfid: 14 g (0,1 Mol) 3-Methoxy-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 27,5 g (0,1 Mol) Bromdesoxy-benzoin in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. leichtes Sieden. 32 g gelbbraunes Öl (90 % d.Th.).
- 4) 4-Chlorphenyl-phenacyl-sulfid: 14,5 g (0,1 Mol) 4-Chlor-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 15,5 g (0,1 Mol) ω -Chloracetophenon in 100 ml. 1/2 Stde. Wasserbad. 23 g (89 % d.Th.), F: 80-82°C.
- 5) Phenyl-4'-phenyl-phenacyl-sulfid: 11 g (0,1 Mol) Thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 26 g (0,1 Mol) ω -Chlor-4-phenyl-acetophenon in 150 ml Methanol suspendiert. 1 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 13 g (43 % d.Th.). Gleich weiterverarbeitet.
- 6) 4-Tolyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid: 12 g (0,1 Mol) 4-Methyl-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 21 g (0,1 Mol) ω -Brom-4-Methyl-acetophenon in 50 ml Methanol. 1/2 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 18 g (68 % d.Th.), F: 112-115°C.

- 7) 4-Tolyl-(4'-chlor-phenacyl)-sulfid: 12 g (0,1 Mol)
4-Methyl-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml
Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 23 g (0,1 Mol)
 ω -Brom-4-chlor-acetophenon in 100 ml Methanol,
1/2 Stde. Rückfluß. Ausbeute: 24 g (87 % d.Th.),
F: 108-111° C.
- 8) 4-Chlor-phenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid: 14,5 g
(0,1 Mol) 4-Chlor-thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in
10 ml Wasser und 100 ml Methanol. Dazu 21 g (0,1
Mol) ω -Brom-4-methyl-acetophenon. 1/2 Stde. Wasser-
bad. Ausbeute: 24 g (87 % d.Th.), F: 117-118,5° C.
- 9) ω,ω' -Di-(S-phenylthio)-4,4'-diacetyl-diphenyl:
22 g (0,2 Mol) Thiophenol, 8 g (0,2 Mol) NaOH in
20 ml Wasser und 50 ml Methanol. Dazu 30,7 g (0,1
Mol) ω,ω' -Dichlor-4,4'-diacetyl-diphenyl in 250 ml
Methanol. 1/2 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 40 g
(88 % d.Th.), F: 142-145° C.
- 10) Phenyl-4'-nitro-phenacyl-sulfid: 11 g (0,1 Mol)
Thiophenol, 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ml Wasser und
100 ml Methanol. Dazu 25 g (0,1 Mol) ω -Brom-4-nitro-
acetophenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. Rückfluß.
Ausbeute: 23,5 g (85 % d.Th.), F: 95-101° C.

Methode B.

- 1) 4-Methyl-3-äthoxy-phenyl-phenacyl-sulfid: 2,3 g
(0,1 g-Atom) Na, 35 ml Methanol und 17 g (0,1 Mol)
4-Methyl-3-äthoxy-thiophenol. Dazu 15,5 g (0,1 Mol)
 ω -Chlor-acetophenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde.
Wasserbad. Ausbeute: 23 g (80,5 % d.Th.). Kp_{0,6}:
140-160° C.

- 2) 3.4-Dichlor-phenyl-phenacyl-sulfid: 2,3 g (0,1 g-Atom) Na, 40 ml Methanol und 18 g (0,1 Mol) 3.4-Dichlor-thiophenol. Dazu 20 g (0,1 Mol) ω -Bromacetophenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. leichtes Sieden. Ausbeute: 31 g. F: 52-55° C.
- 3) 4-Bromphenyl-phenacyl-sulfid: 4,6 g (0,2 g-Atom) Na, 80 ml Methanol und 38 g (0,2 Mol) 4-Bromthiophenol. Dazu 40 g (0,2 Mol) ω -Bromacetophenon in 200 ml Methanol. 1/2 Stde. Rückfluß. Ausbeute: 56 g (91 % d.Th.). F: 77-81° C.
- 4) (4-Phenyl-phenyl)-phenacyl-sulfid: 1,1 g (0,05 g-Atom) Na, 20 ml Methanol und 8 g (0,05 Mol) 4-Phenyl-thiophenol. Dazu 9,7 g (0,05 Mol) ω -Bromacetophenon in 50 ml Methanol. 1/2 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 11 g (84 % d.Th.). F: 102-105° C.
- 5) 3.4-Dimethyl-phenyl-phenacyl-sulfid: 2,3 g (0,1 g-Atom) Na, 40 ml Methanol und 14 g (0,1 Mol) 3.4-Dimethyl-thiophenol. Dazu 20 g (0,1 Mol) ω -Bromacetophenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. Rückfluß. Ausbeute: 26 g (100 % d.Th.). F: 35-39° C.
- 6) Phenyl-4'-nitro-phenacyl-sulfid: 2,3 g (0,1 g-Atom) Na, 25 ml Methanol und 11 g (0,1 Mol) Thio=phenol. Dazu 25 g (0,1 Mol) ω -Brom-4-nitro-aceto=phenon in 100 ml Methanol. 1/2 Stde. Wasserbad. Ausbeute: 27 g (100 % d.Th.). F: 102-107° C.

B) Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthenen

a) Ringschluß mit sirupöser Phosphorsäure zum
3-Phenyl-thionaphthen. ²⁾

In einem 250 ml Rundkolben wurden zu 60 ml Phosphorsäure (d:1,7) portionsweise etwa 80 g Diphosphorpentoxyd gegeben, bis die Mischung sich trübte. Das Diphosphorpentoxyd löst sich dabei mit starker Wärmeentwicklung auf. In die auf 70° abgekühlte Mischung wurden 10 g (0,04 Mol) Phenyl-phenacylsulfid eingetragen und der mit einem Gummistopfen verschlossene Kolben im Trockenschrank 2 Stdn. unter öfterem, kräftigem Durchschütteln auf 100° erhitzt. Nachdem der Ansatz etwas abgekühlt war, wurde er in ca. 1 Ltr. Eiswasser gegossen. Das anfallende, ölige Produkt wurde in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit etwa 2n NaOH von sauren Bestandteilen befreit, mit Wasser neutral gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde. Als Vorlauf ging wenig schwach gelbliches Öl über, das dem Geruch nach als Acetophenon erkannt wurde. Der Hauptlauf von 105-135°, 0,3 Torr bestand aus 5,5 g (60 % d.Th.) zähöligem, gelbem 3-Phenylthionaphthen.

6-Methoxy-2.3-diphenyl-thionaphthen: 80 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 140 g Diphosphorpentoxyd, dazu 12 g (0,036 Mol) 3-Methoxy-phenyl-desoxybenzoin-sulfid. Ausbeute: 8,3 g (73 % d.Th.). F: 136-137° C. Feine weiße Nadelchen aus Benzin (60-70°).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OS}$ (316,40)

Ber. C 79,71 % H 5,10 %

Gef. C 79,49 % H 5,21 %

b) Ringschluß mit sirupöser Phosphorsäure zum
6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen ³⁾

In einem 250 ml-Dreihalskolben wurde sirupöse Phosphorsäure aus 20 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 35 g Diphosphorpentoxyd bereitet. In die abgekühlte Mischung wurden 5 g (0,02 Mol) 3-Methoxy-phenyl-phenacyl-sulfid eingetragen. Der Kolben wurde mit einem KPG-Rührer versehen und im Ölbad 3 Stdn. bei 190° gerührt. Die abgekühlte Mischung wurde in 500 ml Eiswasser eingegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit 2n-Alkalilauge von sauren Produkten befreit, mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Der feste Rückstand, der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibt, wurde im Kugelrohr destilliert. Dabei geht bis 120° / 0,4 Torr etwa 1 Tropfen Acetophenon als Vorlauf über. Dann folgten bei 135-175° / 0,4 Torr 2 g (43 % d.Th.) gelböliges Methoxy-2-phenyl-thionaphthen, das augenblicklich erstarrte. Die Substanz wurde zweimal aus Äthanol mit Kohle umkristallisiert und hatte dann den F: 153-153,5° C (Lit. 58-59° ³⁾) aus Äthanol.

C ₁₅ H ₁₂ OS (240,31)	Ber. C 74,97 %	H 5,03 %
	Gef. C 75,04 %	H 4,89 %

1) 5-Methyl-6-äthoxy-2-phenyl-thionaphthen: 40 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 70 g Diphosphorpentoxyd, dazu 10 g (0,035 Mol) 4-Methyl-3-äthoxyphenyl-phenacyl-sulfid. Ausbeute: 6,5 g (72 % d.Th.); F: 143-143,5° C aus Äthanol.

C ₁₇ H ₁₆ OS (268,36)	Ber. C 76,09 %	H 6,01 %
	Gef. C 75,94 %	H 6,21 %

- 2) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen: 40 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 70 g Diphosphorpentoxyd, dazu 10 g (0,038 Mol) 4-Chlor-phenyl-phenacyl-sulfid. Ausbeute: 8 g (86 % d.Th.) weiße, permuttartig schwimmernde Blättchen aus Alkohol u. Aceton. F: 183-184°.

$C_{14}H_9ClS$ (244,74) Ber. C 68,70 % H 3,71 %
Gef. C 68,76 % H 3,57 %

- 3) 5-Brom-2-phenyl-thionaphthen: 40 ml Phosphorsäure (d: 1,7) und 70 g Diphosphorpentoxyd, dazu 12 g (0,033 Mol) 4-Bromphenyl-phenacyl-sulfid. Ausbeute: 6 g (53 % d.Th.) weiße, schwimmernde Blättchen. F: 185,5-186,5° C, aus Äthanol.

$C_{14}H_9BrS$ (289,19) Ber. C 58,14 % H 3,14 %
Gef. C 57,76 % H 3,16 %

- 4) 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen: 40 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 70 g Diphosphorpentoxyd, dazu 10g (0,034 Mol) 3.4-Dichlorphenyl-phenacyl-sulfid. Ausbeute: 5,5 g (66,5 % d.Th.) weiße Nadeln. F: 119-120,5° C, aus Äthanol.

$C_{14}H_8Cl_2S$ (279,18) Ber. C 60,22 % H 2,89 %
Gef. C 60,03 % H 2,66 %

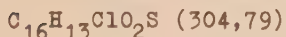
- 5) 2.5-Diphenyl-thionaphthen: 40 ml Phosphorsäure (d:1,7) und 70 g Diphosphorpentoxyd, dazu 6 g (0,02 Mol) 4-Diphenyl-phenacyl-sulfid. Ausbeute: 3 g (53 % d.Th.) weiße Blättchen. F: 194-195° C, aus Äthanol.

$C_{20}H_{14}S$ (286,38) Ber. C 83,89 % H 4,92 %
Gef. C 83,46 % H 4,88 %

c) Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure zum
2-Phenyl-thionaphthen ²⁾

In einer gußeisernen Bombe mit einer Bleidichtung wurden im Kühlschrank 5 g Phenyl-phenacyl-sulfid abgekühlt. Dann wurde die Bombe mit 100 ml (20-fache Menge) wasserfreier Flußsäure gefüllt und gut verschlossen. Der Ansatz blieb unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wurde dann wieder abgekühlt. Der Inhalt der Bombe wurde in etwa 1 l Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit gesättigter KHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein brauner Rückstand, der im Kugelrohr destilliert wurde. Zwischen $100-160^\circ\text{C}$ /2 Torr ging ein schwach gelbes Öl über, das sofort erstarrte. Aus Eisessig und Äthanol umkristallisiert ergaben sich 0,9 g (20 % d.Th.) farblose, perlmuttschimmernde Blättchen vom F: $172-174^\circ\text{C}$.

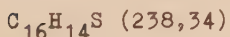
- 2) 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-thionaphthen: 3.2 g (4-Chlor-2.5-dimethyl-phenyl)-phenacyl-sulfid und 50 ml $(\text{HF})_x$ blieben 24 Stdn. stehen. Ausbeute: 2,8 g (89% d.Th.) weiße Nadeln aus Äthanol. F: $86-88^\circ\text{C}$.



Ber. S 11,75 %

Gef. S 11,71 %

- 3) 5.6-Dimethyl-2-phenyl-thionaphthen: 10 g 3.4-Dimethyl-phenyl-phenacyl-sulfid und 200 ml $(\text{HF})_x$ blieben 24 Stdn. stehen. Ausbeute: 3,5 g (38 % d.Th.) weiße, perlmuttglänzende Blättchen aus Äthanol. F: $195-196^\circ\text{C}$.



Ber. C 80,62 % H 5,92 %

Gef. C 80,60 % H 5,86 %

d) Ringschluß mit NaCl-AlCl₃-Schmelze zum
2-Phenyl-thionaphthen

In einem Becherglas, in dem mechanisch gerührt werden konnte, wurden 33 g NaCl und 155 g AlCl₃ in einem Ölbad auf 115° erwärmt. In diese heiße Mischung wurde portionsweise 30 g (0,13 Mol) Phenyl-phenacetyl-sulfid so eingetragen, daß die Temperatur 125° nicht überstieg. Die entstandene tiefrote Schmelze wurde noch 15 Min. bei 115° weitergerührt und dann mit Eis zerlegt. Nach Zugabe von 25 ml HCl conc. wurde nochmals kurz erwärmt und das hellgelbe Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 23 g. Zur Reinigung wurden 50 g Rohprodukt 2 mal aus 250 ml Eisessig mit Kohle umkristallisiert. F: 171-172°C. Nun wurde nochmals aus 250 ml Äthanol mit Kohle umkristallisiert. F: 174-174,5° C. Ausbeute an reinem Produkt: 18 g (33 % d.Th.).

e) Ringschluß mit AlCl₃ in Chlorbenzol zum
5-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen

13 g (0,1 Mol) wasserfreies AlCl₃ wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit 50 ml wasserfreiem Chlorbenzol (aufbewahrt über P₂O₅) übergossen. Unter Rühren wurde dann dazu eine Lösung von 10 g (0,04 Mol) 4-Tolyl-(4'-methyl-phenacetyl)-sulfid in 50 ml Chlorbenzol gegossen und die Mischung 2 Stdn. im Wasserbad bei 100° gerührt. Anschließend wurde kurz abgekühlt und mit 100 ml H₂O + 50 ml HCl conc. zerlegt. In einem Scheidetrichter wurde die organ. Schicht mit CHCl₃ verdünnt und dadurch vom Wasser getrennt. Die organische Lösung wurde mit KHCO₃-Lösung und Wasser geschüttelt, mit Kohle versetzt und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bis auf etwa 50 ml im Vakuum abdestilliert. Im Kühlschrank kristallisierten kleine, weiße Blättchen, die auf der Nutsche mit Petroläther

von der Mutterlauge befreit wurden. Ausbeute: 3,2 g (34,4 % d.Th.), F: 191-194° C. Das Thionaphthen wurde einmal aus Eisessig mit Kohle und einmal aus Benzin (60-70) mit Kohle umkristallisiert. F: 195,5-197° C.

$C_{16}H_{14}S$ (238,34)	Ber. C 80,63 %	H 5,92 %
	Gef. C 80,71 %	H 6,07 %

1) (2.2'-Di-thionaphthyl)-4.4'-diphenyl: 16,7 g $AlCl_3$ in 50 ml Chlorbenzol dazu 11,3 g (0,023 Mol) ω, ω' -Di-(S-phenylthio)-4.4'-diacetyl-diphenyl in 50 ml Chlorbenzol. Ausbeute: 10 g (96 % d. Th.) bläulich schimmernde, dünne Blättchen. F: ca. 440° C, sublimiert.

$C_{28}H_{18}S_2$ (418,56)	Ber. C 80,34 %	H 4,34 %
	Gef. C 80,42 %	H 4,47 %

2) 2-(4'-Biphenyl)-thionaphthen: 13 g $AlCl_3$ in 50 ml Chlorbenzol, dazu 13 g (0,04 Mol) Phenyl-4'-phenyl-phenacyl-sulfid in 50 ml Chlorbenzol. Ausbeute: 9 g (73 % d.Th.) feine, schimmernde Blättchen. F: 283-284° C, aus Toluol.

$C_{20}H_{14}S$ (286,38)	Ber. C 83,87 %	H 4,93 %
	Gef. C 83,86 %	H 4,98 %

3) 5-Chlor-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen: 13 g $AlCl_3$ in 50 ml Chlorbenzol, dazu 12 g (0,044 Mol) 4-Chlorphenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid. 3 1/2 Stdn. bei 120° C. Ausbeute: 0,5 g (4,5 % d. Th.) kleine Blättchen. F: 215,5-216,5° C, aus Eisessig.

$C_{15}H_{11}ClS$ (258,76)	Ber. C 69,62 %	H 4,29 %
	Gef. C 69,75 %	H 4,18 %

- 4) 5-Methyl-2-(4'-chlorphenyl)-thionaphthen: 13 g AlCl_3 in 50 ml Chlorbenzol, dazu 11 g (0,043 Mol) 4-Tolyl-(4-methyl-phenacyl)-sulfid in 50 ml Chlorbenzol. Ausbeute: 4 g (40 % d.Th.) schimmernde Blättchen. F: 240-241° C, aus Benzin (60-70°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClS}$ (258,76)	Ber.	C 69,62 %	H 4,29 %
	Gef.	C 69,79 %	H 4,20 %

- 5) 2-(α -Naphthyl)-thionaphthen: 13 g AlCl_3 in 50 ml Chlorbenzol, dazu 11 g (0,04 Mol) Phenyl-(α -acetophenyl)-sulfid in 50 ml Chlorbenzol. Ausbeute: 4 g (39 % d.Th.) schimmernde Blättchen. F: 215-216° C, aus Eisessig.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ (260,34)	Ber.	C 83,04 %	H 4,64 %
	Gef.	C 83,09 %	H 4,41 %

Andere Ringschlußmethoden

Darstellung von 4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3'-3.2-thiophen 15)

Eine Mischung aus 25 g (0,16 Mol) Thiosalicylsäure und 40 g Diphosphorpentoxyd in 150 ml Tetralin wurde 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Aus dieser schwarzbraunen Lösung wurde nach Verdünnen mit Benzol und Äther mit ca. 300 ml Wasser die Phosphorsäure ausgeschüttelt. Äther und Benzol wurden nun im Vakuum abgezogen und die mitgebildeten Thiosalicylide mit etwa 200 ml 5 %iger äthanolischer KOH durch einstündiges Kochen am Rückfluß verseift. Diese Lösung wurde durch Ausschütteln mit Wasser von allen darin löslichen Produkten befreit, wieder mit Äther verdünnt und mit CaCl_2 getrocknet. Am nächsten Tag wurde das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der

dunkelbraune Rückstand, 2,5 g (13 % d.Th.), zweimal aus 60 ml Eisessig mit Kohle umkristallisiert. Nochmaliges Umkristallisieren aus Isopropanol ergab lange, dünne, farblos durchscheinende, glänzende Blättchen vom Schmp. 212-213° C. Die Substanz fluoreszierte in organischen Lösungsmitteln blau.

2-(4'-Nitrobenzyl-mercapto)-phenyl-glyoxylsäure:

18 g (0,064 Mol) 2.3-Dihydro-3-oxo-thionaphthen-2-(4'-dimethylaminoanil) wurden mit 100 ml 15 % HCl in einer Reibschale zu einem Brei verrieben. Dieser Brei wurde mit Wasser auf eine Nutsche gespritzt, mit Wasser neutral gewaschen und gleich feucht weiterverarbeitet. Dieses Chinon (9 g; 0,055 Mol) wurde in einer Lösung von 4 g NaOH in 10 ml Wasser gelöst und mit der Auflösung von 9,3 g (0,055 Mol) 4-Nitrobenzylchlorid in 75 ml Methanol unter Umschwenken versetzt. Diese Mischung erwärmte sich und färbte sich dunkelrotviolett. Anschließend wurde mit 500 ml Wasser verdünnt und filtriert. Aus der Lösung fiel beim Ansäuern mit verd. HCl eine hellbraune, flockige Masse, die beim Rühren und Reiben kristallin wurde. Ausbeute: 16 g (79 % d.Th.). F: 210-220°C. Dieses Produkt wurde gleich weiterverarbeitet.

2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure:

16 g (0,05 Mol) (2-Glyoxylsäure-phenyl)-4'-nitrobenzyl-sulfid wurden mit 120 ml (etwa 1,1 Mol) Essigsäureanhydrid und 5 ml Piperidin 9 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die noch heiße, klare, braune Lösung wurde in etwa 0,6 l lauwarmes Wasser eingerührt. Das Essigsäureanhydrid geht langsam in Lösung und die Thionaphthen-carbonsäure setzt sich in Flocken ab. Das anfallende, dunkelbraune Rohprodukt (15 g) wurde in

einer 2n Sodalösung gelöst und abfiltriert. Aus dieser hellgelben Lösung wurde die Carbonsäure mit verd. HCl in Form gelber Flocken gefällt. Ausbeute: 14 g (92,5 % d.Th.). F: 192-196° C.

2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen:

Zur Decarboxylierung der 2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure wurden 15 g (0,05 Mol) dieser Substanz mit 4 g gepulvertem Naturkupfer C in 75 ml Chinolin 30 Min. am Rückfluß gekocht. Die dunkle Lösung wurde mit Adsorptionskohle aufgekocht und in eine Mischung aus 100 ml HCl und 500 ml Wasser filtriert. Ausbeute: 12 g (94 % d.Th.). F: 214,5-216° C aus Eisessig mit Kohle.

$C_{14}H_9NO_2S$ (255,29)	Ber. N 5,49 %
	Gef. N 5,61 %

2-(4'-Aminophenyl)-thionaphthen:

3,5 g (0,014 Mol) 2-(4'-Nitrophenyl)-thionaphthen wurden in etwa 80 ml Eisessig in der Hitze gelöst und dazu eine Lösung von 28 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 60 ml HCl conc. gegossen, wobei Nitroverbindung teilweise wieder ausfiel. Das anfangs hellgelbe Reaktionsgemisch wurde unter Rückflußkühlung 1 Stde. kräftig gekocht, wobei es eine hellgraue Farbe annahm. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete Hexachlorostannat desamins scharf abgesaugt und wieder in Wasser gelöst. Das Doppelsalz wurde dann mit überschüssiger 4n NaOH zerlegt und das anfallende, weiße, feinverteilte Amin abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute: 3 g (97 % d.Th.) getrocknet über P_2O_5 im Vakuum. Das Amin ist an der Luft nicht beständig und wurde deshalb gleich acetyliert.

2-(4'-Acetamino-phenyl)-thionaphthen:

Das über P_2O_5 getrocknete 2-(4'-Aminophenyl)-thionaphthen (1 g; 0,005 Mol) wurde in 20 ml (0,2 Mol) Essigsäureanhydrid gelöst und dann noch 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Das überschüssige Anhydrid wurde mit Wasser zerlegt, kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen das acetylierte Produkt abgesaugt. Ausbeute: 1 g (83 % d.Th.). F: 273,5-275° C, aus Eisessig.

$C_{16}H_{13}NOS$ (267,34) Ber. N 5,24 %
Gef. N 5,13 %

2-(4'-Nitrobenzyl-mercapto)-5-nitrobenzaldehyd:

Eine Mischung aus 8,25 g (0,045 Mol) 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd, 8 g (0,047 Mol) 4-Nitrobenzyl-mercaptan und 4 g $NaHCO_3$ in 120 ml Äthanol wurde auf dem Wasserbad 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte das Reaktionsprodukt in hellgelben Nadeln aus. Die Kristallmasse wurde abgenußt, mit etwas kaltem Methanol ausgewaschen und dann wieder in Wasser suspendiert. Dadurch sollten alle anorganischen Bestandteile entfernt werden. Ausbeute: 13 g (82 % d.Th.). F: 140-155° C. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Reinigung weiterverarbeitet.

5-Nitro-2-(4'-nitrophenyl)-thionaphthen:

22 g (0,07 Mol) 2-(4'-Nitrobenzyl-mercapto)-5-nitrobenzaldehyd und 12,5 g Na-acetat wurden in 100 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen des Reaktionsansatzes kristallisierte das 5-Nitro-2-(4'-nitrophenyl)-thionaphthen in Form langer, gelber Nadeln aus. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser aufgekocht. Dadurch wurde alles überschüssige Essigsäureanhydrid und

das Na-acetat gelöst. Ausbeute: 17 g (84 % d.Th.).
F: 245-246,5° C, aus Eisessig.

5-Amino-2-(4'-aminophenyl)-thionaphthen:

Zu 10 g (0,042 Mol) 5-Nitro-2-(4'-nitrophenyl)-thionaphthen in 200 ml Eisessig wurden 90 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml HCl conc. gegossen und 1 Stde. kräftig am Rückfluß gekocht. Das Hexachlorostannat fiel bereits während des Kochens als graubraune Masse aus. Nach dem Abkühlen wurde scharf abgesaugt und mit ca. 200 ml 4n NaOH das Doppelsalz zerlegt. Das 5-Amino-2-(4'-aminophenyl)-thionaphthen fiel dabei als rein weiße Masse an, die sich allerdings an der Luft bald braun färbte. Das Diamin wurde immer erst dann hergestellt, wenn es sofort weiterverarbeitet werden konnte. Ausbeute: 8 g (100 % d.Th.).

5-Chlor-2-(4'-chlorphenyl)-thionaphthen:

9,1 g (0,029 Mol) 5-Amino-2-(4'-aminophenyl)-thionaphthen-Hydrochlorid wurden in 30 ml Wasser, 100 g Eis und 35 ml HCl suspendiert und mit 4 g (0,058 Mol) NaNO_2 in 17 ml Wasser zwischen 0 und +3° C diazotiert. Dabei ging das Amin-hydrochlorid vollständig mit braungelber Farbe in Lösung. In diese klare Diazoniumsalz-Lösung wurde nun unter starkem Rühren eine Auflösung von 7 g Cu_2Cl_2 (0,036 Mol) in 20 ml HCl conc. und 50 ml Wasser eintropfen lassen. Die Reaktion beginnt mit starker Gasentbindung und Abscheidung einer braunen, festen Substanz. Die Mischung wurde langsam erwärmt und das Reaktionsprodukt abgenutscht. Ausbeute: 8 g (97 % d.Th.). Aus Eisessig mit Kohle kristallisiert die Substanz in kleinen, weißen, schimmernden Blättchen vom Schmp. 163-164° C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ (279,18)	Ber.	C 60,23 %	H 2,89 %
	Gef.	C 60,99 %	H 2,88 %

5-Fluor-2-(4'-fluorphenyl)-thionaphthen:

8,7 g (0,028 Mol) 5-Amino-2-(4'-aminophenyl)-thionaphthen-hydrochlorid wurden mit 3,9 g (0,056 Mol) NaNO_2 in 8 ml Wasser bei einer Temperatur von $0-3^\circ \text{C}$ tetrazotiert. Aus dieser konzentrierten Lösung fiel das Tetrazoniumsalz teilweise aus. Diese Suspension wurde mit einer Lösung von 3,9 g (0,062 Mol) Borsäure in 8 g (0,24 Mol) 60 prozent.Flußsäure in kleinen Anteilen versetzt. Das Borfluorid des Tetrazoniumsalzes fiel sofort als orangefarbene Masse aus. Dieser dicke Brei wurde nach 30 Min. Stehen abgesaugt und mit 18 ml Wasser, 18 ml Methanol und etwa 20 ml Äther gut gewaschen und dann so trocken als möglich gesaugt. Das Produkt wurde 3 Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: ca. 12 g. Das trockene Salz wurde in ein 100 ml-Kölbchen eingefüllt, dieses mit einem Steigrohr versehen und die Reaktion dadurch in Gang gebracht, daß das Kölbchen mit einer kleinen Flamme vorsichtig an einer Stelle erhitzt wurde. Die Zersetzung beginnt unter starker Gasentwicklung und setzt sich durch die ganze Masse fort, wenn die Substanz fein gepulvert ist. Zur Beendigung der Reaktion wurde das braune Produkt mit kleiner Flamme zusammengeschmolzen. Das 5-Fluor-2-(4'-fluorphenyl)-thionaphthen wurde aus diesem Rohprodukt mit Eisessig ausgekocht und die anfallende, noch unreinigte Verbindung nochmals aus Eisessig mit Kohle umkristallisiert. Ausbeute: 2 g (29 % d.Th.). F: $168-168,5^\circ \text{C}$. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Phenyl-thionaphthen (F: $174-175,5^\circ \text{C}$) war um etwa 10°C höher, MF: $178,5-180^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_3\text{F}_2\text{S}$ (246,27)

Ber. C 68,28 % H 3,27 %

Gef. C 67,88 % H 3,26 %

C) Oxydation von 2-Phenyl-thionaphthenen zu Sulfonen

Oxydation von 2-Phenyl-thionaphthen zum Sulfon:

Die heiße Lösung von 15 g (0,071 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen in 65 ml Eisessig wurde mit 65 ml (0,57 Mol) 30 prozent. H_2O_2 innerhalb 1/2 Stde. so oxydiert, daß zunächst etwa 1/4 davon zugegossen wurde. Nach dem Abklingen der von selbst einsetzenden Oxydation wurde auf dem Wasserbad weiter erwärmt und der Rest der H_2O_2 -Lösung zugegeben. Die heiße Reaktionsmischung versetzte man mit etwa 200 ml Wasser und ließ abkühlen. Das Sulfon schied sich in gelben Nadeln ab. Ausbeute: 15 g (87 % d.Th.) vom F: 164-169° C. Aus Äthanol F: 170,5-172,5° C.

1) 3-Phenyl-thionaphthen-sulfon: 2 g (0,0095 Mol) 3-Phenyl-thionaphthen, 7,6 ml Eisessig, 5,7 ml H_2O_2 , 30% und 25 ml Wasser. 30 Min. leichtes Sieden. Ausbeute: 2 g (87 % d.Th.). F: 158-159° C.

2) 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon: 1 g (0,0037 Mol) 5-Chlor-4.7-dimethyl-2-phenyl-thionaphthen in 3 ml Eisessig, 3 ml H_2O_2 30% und 10 ml Wasser. 30 Min. Rückfluß. Ausbeute: 1 g (90 % d.Th.). F: 233,5-234° C, aus Äthanol.

$C_{16}H_{13}ClO_2S$ (304,79) Ber. C 63,05 % H 4,30 %
Gef. C 62,75 % H 4,28 %

3) 6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen-sulfon: 0,5 g (0,0002 Mol) 6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen, 4 ml Eisessig, 4 ml H_2O_2 30% und 16 ml Wasser, 30 Min. Rückfluß. Ausbeute: 0,4 g (71 % d.Th.). F: 162-163,5° C, aus Äthanol.

$C_{15}H_{12}O_3S$ (272,31) Ber. C 66,15 % H 4,44 %
Gef. C 66,06 % H 4,58 %

- 4) 6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen-sulfon: 2 g
(0,0083 Mol) 6-Methoxy-3-phenyl-thionaphthen, 6,7
ml Eisessig, 5 ml H_2O_2 30% und 22 ml Wasser. 30 Min.
Rückfluß. Ausbeute: 1 g (44 % d.Th.). F: 157,5 -
158° C, aus Äthanol.

$C_{15}H_{12}O_3S$ (272,31) Ber. C 66,15 % H 4,44 %
Gef. C 66,12 % H 4,49 %

- 5) 6-Äthoxy-5-methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon:
1,5 g (0,0056 Mol) 6-Äthoxy-5-methyl-2-phenyl-
thionaphthen, 20 ml Eisessig, 20 ml H_2O_2 30%.
30 Min. Rückfluß. Ausbeute: 1,1 g (65 % d.Th.)
F: 224° C, aus Äthanol.

$C_{17}H_{16}O_3S$ (300,36) Ber. C 67,97 % H 5,37 %
Gef. C 67,51 % H 5,49 %

- 6) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen-sulfon: 1 g (0,004
Mol) 5-Chlor-2-phenyl-thionaphthen, 35 ml Eisessig,
35 ml H_2O_2 30 %. 30 Min. leichtes Sieden. Lange,
gelbgrüne Nadeln. Ausbeute: 0,13 g (11 % d.Th.).
F: 217-218,5° C, aus Äthanol.

$C_{14}H_9ClO_2S$ (276,74) Ber. C 60,76 % H 3,28 %
Gef. C 61,15 % H 3,29 %

- 7) 5-Brom-2-phenyl-thionaphthen-sulfon: 1 g (0,0035
Mol) 5-Brom-2-phenyl-thionaphthen, 15 ml Eisessig,
15 ml H_2O_2 30%. 30 Min. leichtes Sieden. Feine,
gelbliche Nadelchen. Ausbeute: 0,7 g (63 % d.Th.).
F: 139-140° C, aus Isopropanol.

$C_{14}H_9BrO_2S$ (321,19) Ber. C 52,35 % H 2,83 %
Gef. C 52,06 % H 2,63 %

8) 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen-sulfon:

4 g (0,014 Mol) 5.6-Dichlor-2-phenyl-thionaphthen, 20 ml Eisessig, 20 ml H_2O_2 30% und 5 ml Essigsäureanhydrid. 30 Min. Rückfluß. Gelbgrüne Nadeln. Ausbeute: 2 g (45 % d.Th.). F: $183-184^{\circ}C$ aus Äthanol.

$C_{14}H_8Cl_2O_2S$ (311,18) Ber. C 54,03 % H 2,59 %
Gef. C 53,77 % H 2,73 %

9) 4.5-Benzo-2-phenyl-thionaphthen-sulfon: 2 g

(0,0077 Mol) 4.5-Benzo-2-phenyl-thionaphthen, 20ml Eisessig und 20 ml H_2O_2 30%. 30 Min. Rückfluß. Leuchtend gelbe Nadeln. Ausbeute: 0,6 g (27 % d.Th.). F: $166,5-167^{\circ}C$ aus Äthanol.

$C_{18}H_{12}O_2S$ (292,34) Ber. C 73,95 % H 4,14 %
Gef. C 73,73 % H 4,07 %

10) 4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3'-3.2-thiophen-mono-sulfon: 0,5 g (0,002 Mol) 4.5-4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3'-3.2-thiophen, 15 ml Eisessig und 15 ml H_2O_2 30%. 1/2 Stde. auf dem Wasserbad. Gelbe Nadeln. Ausbeute: 0,6 g (95 % d.Th.). F: $262-264^{\circ}C$ aus Äthanol.

$C_{14}H_8O_2S_2$ (272,34) Ber. C 61,74 % H 2,96 %
Gef. C 61,10 % H 2,96 %

11) 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-sulfon: 0,2 g

(0,0008 Mol) 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen, 7 ml Eisessig und 7 ml H_2O_2 , 30 Min. leichtes Sieden. Hellgelbe Nadeln. Ausbeute: 0,1 g (43 % d.Th.). F: $230,5-231,5^{\circ}C$, aus Eisessig.

$C_{14}H_9NO_4S$ (287,29) Ber. N 4,87 %
Gef. N 4,39 %

12) 2-(4'-Acetamino-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,5 g (0,002 Mol) 2-(4'-Acetamino-phenyl)-thio-
naphthen, 10 ml Eisessig, 10 ml H_2O_2 30% und 25
ml Wasser. 1/2 Stde. Rückfluß. Gelbe Nadeln.
Ausbeute: 0,5 g (89 % d.Th.). F: 273,5-275° C,
aus Eisessig und Isopropanol.

$C_{16}H_{13}NO_3S$ (299,34) Ber. C 64,19 % H 4,38 %
Gef. C 64,29 % H 4,45 %

13) 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,75 g (0,00027 Mol) 5-Chlor-2-(4'-chlor-phenyl)-
thionaphthen, 10 ml Eisessig, 10 ml H_2O_2 30% und
50 ml Wasser. 1/2 Stde. Rückfluß. Schwach gelb-
grüne Nadelchen. Ausbeute: 0,8 g (96 % d.Th.).
F: 210-211° C, aus Eisessig.

$C_{14}H_8Cl_2O_2S$ (311,18) Ber. C 54,03 % H 2,59 %
Gef. C 54,28 % H 2,55 %

14) 6-Methoxy-2.3-diphenyl-thionaphthen-sulfon:

0,7 g (0,0025 Mol) 6-Methoxy-2.3-diphenyl-thio-
naphthen, 10 ml Eisessig, 10 ml H_2O_2 30% und 20
ml Wasser. 1/2 Stde. auf dem Wasserbad. Hellgrü-
ne, feine Nadelchen. Ausbeute: 0,5 g (65 % d.Th.).
F: 183,5-185° C, aus Eisessig.

$C_{21}H_{16}O_3S$ (348,40) Ber. C 72,39 % H 4,63 %
Gef. C 71,74 % H 4,63 %

15) 2-(4'-Biphenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,5 g
(0,0017 Mol) 2-(4'-Biphenyl)-thionaphthen, 10 ml
Eisessig und 10 ml H_2O_2 30%. 1/2 Stde. Rückfluß.
Kleine, gelbe Nadelchen. Ausbeute: 0,65 g (59 %
d.Th.). F: 226,5-227,5° C, aus Äthanol und Eis-
essig.

$C_{20}H_{14}O_2S$ (318,38) Ber. C 75,45 % H 4,43 %
Gef. C 75,68 % H 4,56 %

16) 5-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,5 g (0,0021 Mol) 5-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen, 10 ml Eisessig, 10 ml H_2O_2 30% und 20 ml Wasser. 1/2 Stde. Rückfluß. Gelbgrüne Blättchen. Ausbeute: 0,55 g (97 % d.Th.). F: 225,5-226,5° C, aus Eisessig.

$C_{16}H_{14}O_2S$ (270,34) Ber. C 71,08 % H 5,22 %
Gef. C 71,37 % H 5,10 %

17) 5-Chlor-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,3 g (0,001 Mol) 5-Chlor-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen, 15 ml Eisessig, 15 ml H_2O_2 30% und 20 ml Wasser. 1/2 Stde. leichtes Sieden. Gelblich grüne Nadeln. Ausbeute: 0,3 g (89 % d.Th.). F: 222-223,5° C, aus Eisessig.

$C_{15}H_{11}ClO_2S$ (290,76) Ber. C 61,96 % H 3,81 %
Gef. C 61,16 % H 4,02 %

18) 5-Methyl-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,5 g (0,0018 Mol) 5-Methyl-2-(4'-chlor-phenyl)-thionaphthen, 10 ml Eisessig und 10 ml H_2O_2 30%. 1/2 Stde. leichtes Sieden. Gelbgrüne Nadelchen. Ausbeute: 0,5 g (89 % d.Th.). F: 210-212° C, aus Isopropanol.

$C_{15}H_{11}ClO_2S$ (290,76) Ber. C 61,96 % H 3,81 %
Gef. C 62,24 % H 3,81 %

19) 5-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

0,5 g (0,002 Mol) 5-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen, 5 ml Eisessig, 5 ml H_2O_2 30% und 20 ml Wasser. 1/2 Stde. Rückfluß. Feine, gelbliche Nadelchen. Ausbeute: 0,4 g (71 % d.Th.).

F: 194,5-196° C, aus Isopropanol.

$C_{14}H_8F_2O_2S$ (278,27) Ber. C 60,42 % H 2,90 %
Gef. C 60,59 % H 2,91 %

- 20) 2-(α -Naphthyl)-thionaphthen-sulfon: 1 g (0,0039 Mol) 2-(α -Naphthyl)-thionaphthen, 20 ml Eisessig, 20 ml H_2O_2 30% und 25 ml Wasser. 1/2 Stde. Rückfluß. Leuchtendgelbe, feine Nadelchen. Ausbeute: 0,5 g (41 % d.Th.). F: 195-196,5° C, aus Isopropanol.

$C_{18}H_{12}O_2S$ (292,34) Ber. C 73,95 % H 4,14 %
Gef. C 73,61 % H 4,40 %

- 21) (2.2'-Di-thionaphthyl)-4.4'-diphenyl-disulfon: 1 g (0,0024 Mol) 2.2'-Di-thionaphthyl-4.4'-diphenyl wurde heiß in 80 ml Nitrobenzol gelöst. Zu dieser abgekühlten Lösung, welche beim Abkühlen einen Kristallbrei ergab, fügte man 5 ml (0,026 Mol) 40 prozent. Peressigsäure. Das Gemisch wurde langsam erhitzt, bis sich kleine Gasblasen entwickelten. Bei dieser Temperatur hielt man die klargewordene Lösung 10 Min. lang. Beim Abkühlen schieden sich 0,1 g Sulfon in Form leuchtend gelber, langer, schmaler Blättchen ab. Diese wurden 2 mal aus wenigen ml Dimethylformamid mit Kohle umkristallisiert. Die feinen, leuchtend gelben Nadelchen schmolzen bei etwa 387° C ohne Zersetzung.

$C_{28}H_{18}O_4S_2$ (482,56) Ber. C 69,69 % H 3,76 %
Gef. C 69,38 % H 3,73 %

Literatur:

- 1) A.Delisle, Liebigs Ann.Chem. 260, 250 (1890).
- 2) O.Dann und M.Kokorudz, Chem.Ber. 91, 178 (1958).
- 3) J.E. Banfield, W.Davies, N.W.Gamble und S.Middleton, J.chem.Soc.[London] 1956, 4791.
- 4) Farbwerke Hoechst, Patent Nr. 871 452, Klasse 129, Gruppe 26.
- 5) E.Hieke, Laborjournal 1958.
- 6) F.Ullmann und G.Pasdermadjan, Ber.dtsch.chem. Ges. 34, 1151 (1901).
- 7) J.Tröger und O.Beck, J.prakt.Chem. 87, 294 (1913).
- 8) A.Bezdrik, P.Friedländer und P.Koeniger, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 227 (1908).
- 9) F.Mayer, Liebigs Ann.Chem. 488, 259 (1931).
- 10) R.Pummerer, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1370 (1910).
- 11) R.Stollé, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1130 (1914).
- 12) D.Papa, E.Schwenk und H.F. Ginsberg, J.org.Chemistry 14, 723 (1949).
- 13) Price und Twiss, J.chem.Soc.[London] 95, 1727.
- 14) Neuere Methoden d. org.Chemie I, Verlag Chemie 1944, 2.Auflage, S.233-237.
G.Balz und G.Schiemann, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1186 (1927).
G.Schiemann, J.prakt.Chem. 140, 97 (1934).
- 15) W.Baker, A.S. El-Nawawy und W.D.Ollis, J.chem.Soc. [London] 1952, 3163.
- 16) H.D.Hartough und S.L.Meisel, Compounds with condensed thiophene rings, S.16.
- 17) K.Fries, H.Heering, E.Hemmecke und G.Siebert, Liebigs Ann.Chem. 527, 110 (1937).
- 18) A.Mustafa, Chem.Reviews 51, 1 (1952).
Nature [London] 175, 992 (1955).
A.Schönberg, Präparative org.Photochemie, Springer Verlag 1958, Photodimerisierung von Thionaphthen-sulfon, S.35.
- 19) Th.Förster, Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, 4.Auflage 3/2, 487.

Lebenslauf

Ich, Richard Rößler, wurde am 1. September 1928 als einziger Sohn des Werkzeugmachermeisters Richard Rößler und seiner Ehefrau Anna, geb. Baier, zu Nürnberg geboren. Nach 4-jährigem Besuch der Volksschule trat ich in die Oberschule für Jungen an der Löbleinstraße über, die ich bis zu meiner Einberufung als Luftwaffenhelfer im Januar 1944 besuchte. Von Februar bis März 1945 war ich zum RAD und anschließend bis April 1945 zum Wehrdienst bei der Flak eingezogen. Nach meiner Entlassung aus amerikanischer Gefangenschaft im Mai 1945 besuchte ich weiter die Oberschule bis zum Abitur im Juli 1948. Vom April 1949 bis März 1950 praktizierte ich in der Bayer. Milchversorgung im Laboratorium und bereitete mich dann auf mein Studium als Lebensmittelchemiker vor. Im Sommer-Semester 1950 wurde ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen in der Naturwissenschaftlichen Fakultät immatrikuliert. Im Oktober 1954 legte ich die Vorprüfung und im Juni 1956 die Hauptprüfung für Lebensmittelchemiker ab. Seit September 1957 ist mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für angewandte Chemie übertragen. Im April 1955 heiratete ich Fräulein Ingeborg Schecher.

ooOoo

